

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240500

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/62

C01G 49/00

C01G 49/02

(21)Application number : 2000-055048

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.02.2000

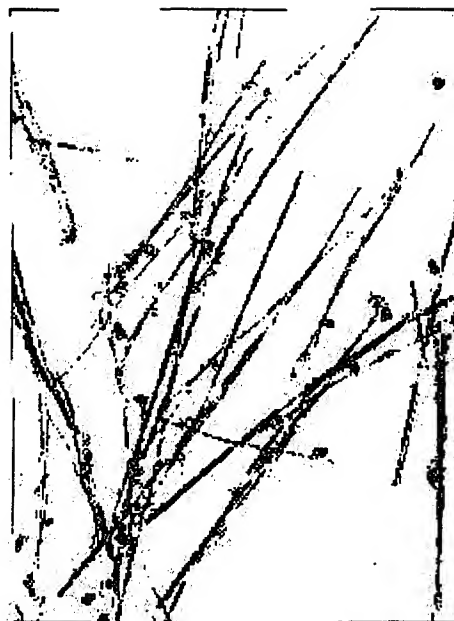
(72)Inventor : IWASAKI KAZUHARU

## (54) GEOTHITE WHISKER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a totally new material which can be applied to components of micro-machine and nano-machine.

**SOLUTION:** When manufacturing this new material, the content (x) of a metal selected among Co, Ni, Cr and Ti is controlled to be  $15 < x \leq 30$  at% by maturing a suspension which contains a gel amorphous substance where the amorphous substance is either one of FeOOH which contains water content and the metal or ferric hydrate which is obtained by mixing a strong alkali solution with a solution which contains a metal salt containing a metal selected from Co, Ni, Cr, and Ti and a ferric salt.



0.5 μm

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A goethite whisker whose axial ratio (accumulation pitch diameter of the accumulation pitch diameter / minor axis of a major axis) computed from an accumulation pitch diameter of a major axis and an accumulation pitch diameter of a minor axis an accumulation pitch diameter of a major axis is 1-10 micrometers, an accumulation pitch diameter of a minor axis is 10-30 nm, and is 33 or more.

[Claim 2]Inside of the metal content FeOOH which contains moisture in metal water content ferric oxide and an inside which mix a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt, and are generated, The goethite whisker according to claim 1 to which a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti by riping comes at least to contain suspension containing a gel amorphous substance which consists at least of one side at  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate.

[Claim 3]Inside of the metal content FeOOH which contains moisture in metal water content ferric oxide and an inside which mix a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt, and are generated, A goethite whisker to which a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti by riping comes at least to contain suspension containing a gel amorphous substance which consists at least of one side at  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate.

[Claim 4]The goethite whisker according to claim 3, wherein an accumulation pitch diameter of a major axis is 1-10 micrometers, an accumulation pitch diameter of a minor axis is 10-30 nm and an axial ratio (accumulation pitch diameter of the accumulation pitch diameter / minor axis of a major axis) computed from an accumulation pitch diameter of a major axis and an accumulation pitch diameter of a minor axis is 33 or more.

[Claim 5]So that at least a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti in a goethite whisker may serve as  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate, The metal content FeOOH which mixes a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt, and contains moisture in metal water content ferric oxide and an inside is generated, Then, a manufacturing method of a goethite whisker which ripens suspension containing a gel amorphous substance which consists at least of one side among the metal content FeOOH which contains moisture in the above-mentioned metal water content ferric oxide and an inside.

[Claim 6]A manufacturing method of the goethite whisker according to claim 5 riping considering concentration of ferric salt in the above-mentioned suspension as a range of 0.01 - 0.10 mol/l.

[Claim 7]A manufacturing method of the goethite whisker according to claim 5 setting the pH of the above-mentioned suspension to 11.0-13.5.

[Claim 8]A manufacturing method of the goethite whisker according to claim 5 performing the above-mentioned aging in 40-90 \*\*.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the completely new goethite whisker which has what is called crystal whisker structure.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, as a microfilament-like single crystal called a whisker (whisker), a metal whisker and a nonmetallic whisker (a metallic oxide, carbide, a nitride, etc. are included.) are mentioned. It is known that a whisker shows a value also with the intensity near [ a crystal structure is close to a perfect crystal, and ] a theoretical value in any case. In other words, since a rearrangement does not exist in an inside, the breakdown point of a whisker is very high, and it has the ideal mechanical properties as a high intensity material. For this reason, various material and products using a whisker are developed from the former, and research is done briskly still now.

[0003]By the way, goethite (Goethite: $\alpha$ -FeOOH) particles, For example, it is widely used as a raw material of metal system magnetic powder, such as iron oxide system magnetic powder, needlelike Fe, Fe-Co alloy, etc. which laminated Co on needlelike gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and these which are used for the magnetic recording medium of a coating mold. Even if the ratio of the major axis and minor axis and a \*\*\*\*\* axial ratio are large, the iron oxide system magnetic powder and metal system magnetic powder which are used for a magnetic recording medium have become about 30 in order to raise the magnetic properties as a magnetic recording medium. When producing such iron oxide system magnetic powder and metal system magnetic powder, the goethite an axial ratio is [ goethite ] to about 30, i.e., needlelike goethite particles, is used as a raw material.

[0004]As a manufacturing method of this needlelike goethite particle, Colloid of the ferrous hydroxide produced by adding an alkali solution in a ferrous salt solution (1) Acidity, The method of oxidizing in neutrality or alkaline suspension, the hydrothermal synthesis method which carries out high-temperature-high-pressure processing of the colloid of the ferric hydroxide produced by adding an alkali solution to (2) ferric salt solutions in strong-base suspension, (3) The method of riping comparatively colloid of the ferric hydroxide produced by adding an alkali solution to a ferric salt solution at low temperature in strong-base suspension, etc. are known. In these methods, since the shape of the needlelike goethite particles manufactured becomes irregular, this invention person is indicating the manufacturing method of needlelike goethite particles without twin crystal in JP,11-329815,A and JP,11-329816,A while excelling in needlelike nature.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, a goethite whisker cannot be manufactured although the needlelike goethite particles which have good needlelike nature can be manufactured in a conventionally publicly known technique which was mentioned above. That is, according to the technique mentioned above, only needlelike goethite particles suitable for manufacturing the iron oxide system magnetic powder and metal system magnetic powder which are used for a magnetic

recording medium can be manufactured.

[0006] In other words, it did not come out to produce conventionally the monodisperse whisker of the goethite which can be used for a high precision, and high definition machine industry and electronic industry. The goethite whisker in particular usable as detailed component parts required for development of a micromachine in recent years, a future nano-machine, etc. does not exist.

[0007] Then, an object in view of the conventional actual condition mentioned above of this invention is to provide a completely new possible goethite whisker [ like / as component parts, such as a micromachine and a nano-machine, ], and a manufacturing method for the same.

[0008]

[Means for Solving the Problem] An accumulation pitch diameter of a major axis is 1–10 micrometers, an accumulation pitch diameter of a minor axis is 10–30 nm, and an axial ratio (accumulation pitch diameter of the accumulation pitch diameter / minor axis of a major axis) of a goethite whisker concerning this invention which attained the purpose mentioned above computed from an accumulation pitch diameter of a major axis and an accumulation pitch diameter of a minor axis is 33 or more.

[0009] A goethite whisker constituted as mentioned above is provided with completely new shape which is not in the former.

[0010] A goethite whisker concerning this invention, Inside of the metal content FeOOH which contains moisture in metal water content ferric oxide and an inside which mix a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt, and are generated, By riping, a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti comes at least to contain suspension containing a gel amorphous substance which consists at least of one side at  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate.

[0011] A goethite whisker concerning this invention constituted as mentioned above serves as completely new whisker shape which is not in the former.

[0012] A manufacturing method of a goethite whisker concerning this invention, So that at least a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti in a goethite whisker may serve as  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate, The metal content FeOOH which mixes a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt, and contains moisture in metal water content ferric oxide and an inside is generated, Then, suspension containing a gel amorphous substance which consists at least of one side among the metal content FeOOH which contains moisture in the above-mentioned metal water content ferric oxide and an inside is riped.

[0013] A manufacturing method of a goethite whisker concerning this invention constituted as mentioned above, So that at least a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti in a goethite whisker may serve as  $15\text{at}\% < x \leq 30\text{at}\%$  of a rate, Since a solution and a strong alkali solution which have metal salt which has at least a kind of metal chosen from Co, nickel, Cr, and Ti, and ferric salt are mixed, a completely new goethite whisker which is not in the former can be manufactured.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the concrete embodiment of a goethite whisker concerning this invention and a manufacturing method for the same is described in detail with reference to drawings. Here, the goethite whisker which contains cobalt as an example of the goethite whisker which applied this invention is explained.

[0015] This goethite whisker is produced according to the process flowchart shown in drawing 1. That is, a goethite whisker carries out mixed stirring of the mixed solution which mixed the ferric salt solution and cobalt salt solution which were prepared by ST1, and the strong alkali solution prepared by ST2 by ST3, and is manufactured by ripening after that the suspension produced by carrying out mixed stirring by ST3 by ST4. Hereafter, this manufacturing process is explained in full detail.

[0016]First, in ST1, the mixed solution which mixed the ferric salt solution and the cobalt salt solution is prepared.

[0017]A ferric salt solution is obtained by dissolving ferric salt in solvents, such as water. If it is usually used as ferric salt when manufacturing needlelike goethite particles, what kind of thing may be used, for example, ferric chloride, ferric sulfate, and the second iron of nitric acid can be mentioned.

[0018]A cobalt salt solution is obtained by dissolving cobalt salt in solvents, such as water. Although it is not limited but all can be used especially as cobalt salt, cobalt sulfate, a cobalt nitrate, a cobalt chloride, a cobalt bromide, etc. can be mentioned, for example.

[0019]In particular, in this ST1, a ferric salt solution and a cobalt salt solution are mixed so that the content (Co/Fe) of cobalt in the goethite whisker obtained eventually may be  $15\text{at}\% \leq (\text{Co/Fe}) \leq 30\text{at}\%$ .

[0020]Next, a strong alkali solution is prepared in ST2. Although it is not limited but all can be used especially as a strong alkali solution, what dissolved sodium hydroxide, a potassium hydrate, lithium hydroxide, etc. in solvents, such as water, can be mentioned, for example.

[0021]Next, in ST3, suspension is prepared by mixing and stirring the mixed solution prepared by ST1, and the strong alkali solution prepared by ST2. In ST3, the gel amorphous substance which has at least one side among the cobalt content FeOOH which contains moisture in cobalt water content ferric oxide and an inside is formed by carrying out mixed stirring of a mixed solution and the strong alkali solution. That is, in the suspension prepared in ST3, the gel amorphous substance which consists at least of one side among the cobalt content FeOOH which contains moisture in cobalt water content ferric oxide and an inside contains. The cobalt content FeOOH which contains moisture in these cobalt water content ferric oxide and the inside which are contained in suspension serves as a core at the time of crystallizing by ST4 which mentions details later.

[0022]It is preferred to make the pH of suspension into the range of 11.0–13.5 at especially ST3. When the pH of suspension is less than 11.0, there is a possibility that the crystallinity of a whisker may fall and the intensity of the goethite whisker manufactured may fall. When the pH of suspension exceeds 13.5, there is a possibility that the condensation between the goethite whiskers manufactured may occur. Therefore, by making the pH of suspension into the range of 11.0–13.5, the goethite whisker which has desired long axis length can be obtained, where mono dispersion is carried out.

[0023]It is preferred to mix a mixed solution and a strong alkali solution at ST3 so that the second iron concentration in suspension may serve as 0.01 – 0.10 mol/l. When the second iron concentration exceeds 1/1 0.10 mo, it becomes easy to condense the goethite whiskers manufactured, and there is a possibility of becoming it being hard to be obtained in the monodisperse state. When the second iron concentration is less than 1/1 0.01mo, there is a possibility that the yield of the goethite whisker manufactured may fall. Therefore, the goethite whisker of a monodisperse state can be manufactured for the outstanding productivity by making the second iron concentration in suspension into 0.01 – 0.10 mol/l.

[0024]In ST3, a ferric salt solution and a strong alkali solution may be mixed in what kind of order. That is, the mixed solution prepared by ST1 may be dropped at the strong alkali solution prepared by ST2, and it may mix, or the reverse may be sufficient. When mixing, every per-continuum mixing of a fixed quantity of both solutions may be carried out by the mixing means of a line mixer etc. The goethite whisker which does not have a difference in a gestalt can be obtained with any mixing method. Mixing of suspension is continued performing mixing with a mixed solution and a strong alkali solution at a room temperature, and holding a room temperature as pretreatment of aging, and equalizing is desirable dispersedly. It becomes easy to crystallize to homogeneity by performing this pretreatment.

[0025]Next, the suspension prepared by ST3 is ripened, the crystal growth of goethite is promoted, and a goethite whisker is made to form in ST4. When ripening suspension, it is preferred to carry out

by 40–90 \*\* temperature conditions. When temperature exceeds 90 \*\*, granular  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  generates, there are few generated amounts of a goethite whisker and there is fear. When temperature is less than 40 \*\*, there is a possibility that crystallization of a whisker may not be enough and the unreacted particles which consist of a gel amorphous substance may remain easily. [0026]According to this aging, crystallization of goethite advances in the predetermined direction to the core formed by ST3, and a goethite whisker can be manufactured. Crystallization advances to c shaft orientations in the crystal structure of goethite, and, specifically, crystallization does not advance on the side parallel to the c axis concerned. That is, by performing aging mentioned above, it will crystallize mainly to c shaft orientations, and the goethite whisker extended for a long time can be formed in c shaft orientations.

[0027]Since this contains cobalt in the cobalt content FeOOH which contains moisture in cobalt water content ferric oxide and an inside in suspension, By an  $\text{OH}^-$  group's sticking to the side parallel to c axis, and controlling crystallization in the side parallel to the c axis concerned, it is thought that it is for crystallization of c shaft orientations to mainly advance. In order to verify this, the F-potential of the surface of the cobalt content FeOOH (cobalt content 6at%) and additive-free FeOOH was measured using the electrophoresis method. The result is shown in drawing 2. In this electrophoresis method, electrolytic concentration was considered as  $1 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$  regularity, and solution temperature was set constant 20 \*\*.

[0028]This drawing 2 shows having big negative potential as compared with additive-free FeOOH in the cobalt content FeOOH. It turns out that the cobalt content FeOOH has big negative potential in a high alkali field especially. This is because the surface of the cobalt content FeOOH is covered by an  $\text{OH}^-$  group and is charged in negative. Cobalt dissolves into a FeOOH crystal and is incorporated during a crystal by replacing by Fe. By this, the electronic state in the FeOOH surface changes, it becomes easier to adsorb an  $\text{OH}^-$  group, and, as a result, the FeOOH side is strongly charged in negative. If the FeOOH side is strongly charged in negative, a deposit of Fe(III) complex ion which is a solute will be prevented, and the crystal growth in the FeOOH side will be controlled. As a result, Fe(III) complex ion will deposit selectively in c side of FeOOH. Therefore, FeOOH containing cobalt grows up to be c shaft orientations greatly, and serves as a whisker.

[0029]In ST4, depending on maturing temperature, the time required of aging can shorten the reaction time required, if maturing temperature is generally made high. Therefore, what is necessary is just to choose maturing temperature in the range which does not have an adverse effect on the shape of the goethite whisker particles to generate.

[0030]And a goethite whisker is isolated out of the suspension which aging finally ended. A goethite whisker can be isolated by washing according to a conventional method and specifically passing through a drying process.

[0031]The goethite whisker manufactured in this way contains cobalt inside, and cobalt content (Co/Fe) serves as  $15 < (\text{Co}/\text{Fe}) \leq 35 \text{ at\%}$  of a range. When cobalt content is less than [ 15at% ], as mentioned above, Fe(III) complex ion cannot be specifically deposited in c side of FeOOH, and a goethite whisker cannot be obtained. When cobalt content exceeds 35at%, The granular  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles of the Spinel structure generated as a by-product will increase, and the generated amount of the target Co content goethite whisker will decrease extremely, or only granular  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles will generate.

[0032]Since the accumulation pitch diameter of a major axis is set to 1–10 micrometers and the accumulation pitch diameter of a minor axis is set to 10–30 nm, as the obtained goethite whisker is shown in drawing 3, 33 or more have been the axial ratio (accumulation pitch diameter of the accumulation pitch diameter / minor axis of a major axis) computed from the accumulation pitch diameter of a major axis, and the accumulation pitch diameter of a minor axis. This drawing 3 is the electron microscope photograph taken by the transmission electron microscope.

[0033]In the manufacturing process mentioned above, a less than short time, for example, 5 minutes, of the time required of a to [ from a mixed start with a mixed solution and a strong alkali solution i.e., the start of ST3, / an end, i.e., the end of ST3, ] is preferred. If the time required concerned attains to a long time, the gel amorphous substance formed with the mixed solution and strong alkali solution which were thrown in immediately after ST3 start, It may progress to the stage of crystal growth from the nucleation of a goethite whisker, and there is a possibility that Co content goethite whisker which is a final product may not serve as mono dispersion. Therefore, a monodisperse goethite whisker can be certainly obtained by making the time required of a to [ from the start of ST3 / an end ] less than into a short time, for example, 5 minutes.

[0034]By the way, in above-mentioned explanation, although the goethite whisker which contains cobalt as an example of the goethite whisker which applied this invention was illustrated, this invention is not limited to such composition. That is, this invention is applicable also to the goethite whisker containing at least a kind of metal chosen from Co, Zn, nickel, Cr, and Ti. metallic elements, such as Zn, nickel, Cr, and Ti, compare with a cobalt element -- an ion radius -- abbreviated \*\* -- since it is equivalent, a goethite whisker can be obtained like the case of the cobalt mentioned above even if it used metallic elements, such as Zn, nickel, Cr, and Ti. For example, the goethite whisker containing Zn, It can obtain by producing the mixed solution which consists of a zinc salt solution and a ferric salt solution using sulfate of zinc etc. in ST1, and riping the suspension containing the gel amorphous substance which consists of the zinc content FeOOH which contains moisture in zinc water content ferric oxide and an inside.

[0035]

[Example]Hereafter, the concrete example of this invention is described.

[0036]Example of experiment 1 ferric-chloride 6 hydrate ( $\text{FeCl}_2$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in distilled water, and 2500 ml of ferric chloride solutions of 0.075 mol/l were prepared (ST1). Apart from this, 0.0281 mol of cobalt chloride 6 hydrates ( $\text{CoCl}_2$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) were dissolved in distilled water, it was referred to as 80 ml, and the cobalt chloride solution was prepared (ST1).

[0037]Next, both solutions were mixed and 2580 ml of ferric chloride solutions containing Co salt were prepared (ST1). The  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in this mixed solution was 15.0at%. Stirring this mixed solution, 1910 ml of sodium hydroxide solutions of 0.469 mol/l prepared separately (ST2) were dropped, and it mixed, and also 400 ml of 0.094 mol/l. sodium hydroxide solutions were dropped, it mixed, and suspension was prepared (ST3). The Co content FeOOH colloid in which this suspension contains Co water content ferric oxide colloid and a small amount of moisture in an inside is suspended in reaction mother liquor. 0.038 mo, the second iron concentration in this suspension was 1/1, and pH was 12.5.

[0038]After the obtained suspension gave stirring by 8000-rpm high velocity revolution wings for 10 minutes, it stopped stirring and performed aging at 80 \*\* for 164 hours (ST4). Co content goethite whisker generated according to this aging process. It was 16.4at%, Co content, i.e., the Co/Fe ratio, in Co content goethite whisker.

[0039]Example of experiment 2 ferric-chloride 6 hydrate ( $\text{FeCl}_2$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in distilled water, and the ferric chloride solution 2500ml of 0.075 mol/l was prepared (ST1). Apart from this, 0.0375 mol of cobalt chloride 6 hydrates ( $\text{CoCl}_2$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) were dissolved in distilled water, it was referred to as 80 ml, and the cobalt chloride solution was prepared (ST1).

[0040]Next, both solutions were mixed and 2580 ml of ferric chloride solutions containing Co salt were prepared (ST1). The  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in this mixed solution was 20.0at%. Stirring this mixed solution, the sodium hydroxide solution 1950ml of 0.469 mol/l prepared separately (ST2) was dropped, and it mixed, and also 400 ml of 0.094 mol/l. sodium hydroxide solutions were dropped, it mixed, and suspension was prepared (ST3). The Co content FeOOH colloid in which this suspension contains Co water content ferric oxide colloid and a small amount of moisture in an inside is



suspended in reaction mother liquor. The second iron concentration in this suspension was 0.038 mol/l, and pH was 12.5.

[0041]After the obtained suspension gave stirring by 8000-rpm high velocity revolution wings for 10 minutes, it stopped stirring and performed aging at 80 \*\* for 164 hours (ST4). Co content goethite whisker generated according to this aging process. It was 22.0at%, Co content, i.e., the Co/Fe ratio, in Co content goethite whisker.

[0042]Example of experiment 3 ferric-chloride 6 hydrate ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in distilled water, and 1/1 of the ferric chloride solutions 2500ml were prepared 0.075 mo (ST1). Apart from this, 0.0469 mol of cobalt chloride 6 hydrates ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) were dissolved in distilled water, it was referred to as 80 ml, and the cobalt chloride solution was prepared (ST1).

[0043]Next, both solutions were mixed and 2580 ml of ferric chloride solutions containing Co salt were prepared (ST1). The  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in this mixed solution was 25.0at%. Stirring this mixed solution, 2050 ml of 0.469 mol [ which was prepared separately (ST2) ]/l. sodium hydroxide solutions were dropped, and it mixed, and also 400 ml of water culture sodium solutions of 0.094 mol / 1 were dropped, it mixed, and suspension was prepared (ST3). The Co content  $\text{FeOOH}$  colloid in which this suspension contains Co water content ferric oxide colloid and a small amount of moisture in an inside is suspended in reaction mother liquor. The second iron concentration in this suspension was 0.037 mol/l, and pH was 12.5.

[0044]After the obtained suspension gave stirring by 8000-rpm high velocity revolution wings for 10 minutes, it stopped stirring and performed aging at 80 \*\* for 164 hours (ST4). Co content goethite whisker generated according to this aging process. It was 27.0at%, Co content, i.e., the Co/Fe ratio, in Co content goethite whisker.

[0045]Example of experiment 4 ferric-chloride 6 hydrate ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in distilled water, and 2500 ml of ferric chloride solutions of 0.075 mol/l were prepared (ST1). Apart from this, 0.0188 mol of cobalt chloride 6 hydrates ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) were dissolved in distilled water, it was referred to as 60 ml, and the cobalt chloride solution was prepared (ST1).

[0046]Next, both solutions were mixed and 2560 ml of ferric chloride solutions containing Co salt were prepared (ST1). The  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in this mixed solution was 10.0at%. Stirring this mixed solution, 1900 ml of sodium hydroxide solutions of 0.469 mol/l prepared separately (ST2) were dropped, and it mixed, and also 400 ml of 0.075 mol/l. sodium hydroxide solutions were dropped, it mixed, and suspension was prepared (ST4). The Co content  $\text{FeOOH}$  colloid in which this suspension contains Co water content ferric oxide colloid and a small amount of moisture in an inside is suspended in reaction mother liquor. The second iron concentration in this suspension was 0.039 mol/l, and pH was 12.5.

[0047]After the obtained suspension gave stirring by 8000-rpm high velocity revolution wings for 10 minutes, it stopped stirring and performed aging at 80 \*\* for 164 hours. Co content needlelike goethite particles generated according to this aging process. It was 10.6at%, Co content, i.e., the Co/Fe ratio, in Co content needlelike goethite particles.

[0048]The manufacturing conditions of Co content goethite whisker obtained from the above example 1 of an experiment thru/or example 4 of an experiment or Co content needlelike goethite particles are summarized in Table 1, and are shown.

[0049]

[Table 1]

	Co/Fe比(at%)	第二鉄濃度(mol/l)	pH	熟成温度
実験例1	18.4	0.038	12.5	80
実験例2	22.0	0.038	12.5	80
実験例3	27.0	0.037	12.5	80
実験例4	10.6	0.039	12.5	80

[0050]The powder characteristic of Co content goethite whisker obtained by the above example 1 of an experiment thru/or example 4 of an experiment or Co content needlelike goethite particles is summarized in Table 2, and is shown. Among these, from the TEM (transmission electron microscope) photograph, dimension measurement of the shape, i.e., the major axis, minor axis, and axial ratio of particles was carried out, and it asked for them. It asked for the crystallite diameter from the field (110) of goethite by the Scherrer method.

[0051]

[Table 2]

	長軸(μm)	短軸(μm)	軸比	結晶子径(nm)
実験例1	1.20	0.030	40	18.0
実験例2	3.80	0.025	152	12.6
実験例3	5.10	0.020	255	11.3
実験例4	0.65	0.040	16.3	18.0

[0052]While Co content goethite whisker obtained by the example 1 of an experiment thru/or the example 3 of an experiment has the particle diameter of a major axis and a minor axis in the suitable range from the result of Table 2, it turns out that an axial ratio is also suitable within the limits. On the other hand, in the example 4 of an experiment, since the Co/Fe ratio contained in a final product was 10.6at%, it was not able to obtain a goethite whisker.

[0053]

[Effect of the Invention]The accumulation pitch diameter of a major axis of the goethite whisker concerning this invention is 1–10 micrometers so that clearly from the above explanation. The accumulation pitch diameter of a minor axis is 10–30 nm, and the axial ratio (accumulation pitch diameter of the accumulation pitch diameter / minor axis of a major axis) computed from the accumulation pitch diameter of a major axis and the accumulation pitch diameter of a minor axis is what that is called 33 or more is completely new.

[0054]In order that the metal content x may make the goethite whisker concerning this invention  $15 < x \leq 30$ at%, it serves as completely new shape.

[0055]In the manufacturing method of the goethite whisker concerning this invention, suspension is produced so that at least a kind of metal content x chosen from Co, nickel, Cr, and Ti in a goethite whisker may serve as  $15 < x \leq 30$ at% of a rate, and this suspension is ripened. For this reason, according to this technique, the completely new goethite whisker which is not in the former can be manufactured.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-240500

(P2001-240500A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード*(参考)
C 3 0 B 29/62		C 3 0 B 29/62	E 4 G 0 0 2
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	A 4 G 0 7 7
49/02		49/02	A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-55048(P2000-55048)

(22)出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 岩崎 和春

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

Fターム(参考) 4G002 AA05 AA06 AA10 AA11 AB02

AD01 AE03 AE05

4G077 AA04 BC05 CB02

(54)【発明の名称】 ゲーサイトウィスカー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 マイクロマシンやナノマシン等の構成要素部品としても使用可能な、全く新規な物質を提供する。

【解決手段】 Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して生成される金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有FeOOHのうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成することにより、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量xが $15 < x \leq 30$  at%の割合で含有されてなる。



0.5 μm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長軸の累積平均径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、短軸の累積平均径が $10 \sim 30 \text{nm}$ であり、長軸の累積平均径と短軸の累積平均径とから算出される軸比（長軸の累積平均径／短軸の累積平均径）が33以上であるゲーサイトウィスカー。

【請求項2】 Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して生成される金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有FeOOHのうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成することにより、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合で含有されてなる請求項1記載のゲーサイトウィスカー。

【請求項3】 Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して生成される金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有FeOOHのうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成することにより、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合で含有されてなるゲーサイトウィスカー。

【請求項4】 長軸の累積平均径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、短軸の累積平均径が $10 \sim 30 \text{nm}$ であり、長軸の累積平均径と短軸の累積平均径とから算出される軸比（長軸の累積平均径／短軸の累積平均径）が33以上であることを特徴とする請求項3記載のゲーサイトウィスカー。

【請求項5】 ゲーサイトウィスカー中のCo、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合となるように、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有FeOOHを生成し、その後、上記金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有FeOOHのうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成する、ゲーサイトウィスカーの製造方法。

【請求項6】 上記懸濁液中の第二鉄塩の濃度を $0.01 \sim 0.10 \text{mol/l}$ の範囲として熟成を行うことを特徴とする請求項5記載のゲーサイトウィスカーの製造方法。

【請求項7】 上記懸濁液のpHを $11.0 \sim 13.5$ とすることを特徴とする請求項5記載のゲーサイトウィスカーの製造方法。

【請求項8】 上記熟成を $40 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で行うこ

とを特徴とする請求項5記載のゲーサイトウィスカーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆるひげ結晶構造を有する全く新規なゲーサイトウィスカーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ウィスカー（whisker）と呼ばれる微小繊維状単結晶としては、金属ウィスカー及び非金属ウィスカー（金属酸化物、炭化物、窒化物等を含む。）が挙げられる。ウィスカーは、いずれの場合でも結晶構造が完全結晶に近く、強度も理論値に近い値を示すことが知られている。言い換えれば、ウィスカーは、内部に転位が存在しないために降伏点が極めて高く、高強度材料としての理想的な機械的性質を有している。このため、従来からウィスカーを利用した種々の材料・製品が開発されており、また現在も研究が盛んに行われている。

【0003】 ところで、ゲーサイト（Goethite:  $\alpha\text{-FeOOH}$ ）粒子は、例えば、塗布型の磁気記録媒体に使用される針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及びこれらにCoを被着した酸化鉄系磁性粉末或いは針状FeやFe-Co合金等の金属系磁性粉末の原料として広く用いられている。磁気記録媒体に使用する酸化鉄系磁性粉末及び金属系磁性粉末は、磁気記録媒体としての磁気特性を向上させるため、その長軸と短軸との比、すなわち軸比が大きくても30程度となっている。このような酸化鉄系磁性粉末及び金属系磁性粉末を作製する際には、軸比が30程度までであるゲーサイト、すなわち、針状ゲーサイト粒子を原料として使用する。

【0004】 この針状ゲーサイト粒子の製造方法としては、（1）第一鉄塩溶液にアルカリ溶液を加えて得られる水酸化第一鉄のコロイドを酸性、中性或いはアルカリ性懸濁液中で酸化する方法、（2）第二鉄塩溶液にアルカリ溶液を加えて得られる水酸化第二鉄のコロイドを強アルカリ懸濁液中で高温高圧処理する水熱合成方法、

（3）第二鉄塩溶液にアルカリ溶液を加えて得られる水酸化第二鉄のコロイドを強アルカリ懸濁液中で比較的低温で熟成する方法等が知られている。また、これらの方法では、製造される針状ゲーサイト粒子の形状が不揃いになってしまうため、本発明者は、特開平11-329815号公報及び特開平11-329816号公報において、針状性に優れるとともに双晶がない針状ゲーサイト粒子の製造方法を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述したような従来公知の手法では、良好な針状性を有する針状ゲーサイト粒子を製造することはできるが、ゲーサイトウィスカーを製造することはできない。すなわち、上

述した手法によれば、磁気記録媒体に使用される酸化鉄系磁性粉末及び金属系磁性粉末を製造するのに適した針状ゲーサイト粒子しか製造することができない。

【0006】言い換えると、従来、高精密・高精細な機械工業や電子工業に利用できるゲーサイトの単分散ウィスカーを作製することができなかった。特に、近年のマイクロマシンや将来のナノマシンなどの開発に必要な微細な構成要素部品として使用可能なゲーサイトウィスカーは存在していない。

【0007】そこで、本発明は、上述した従来の実情に鑑み、例えば、マイクロマシンやナノマシン等の構成要素部品としてもしう可能な、全く新規なゲーサイトウィスカー及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成した本発明に係るゲーサイトウィスカーは、長軸の累積平均径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、短軸の累積平均径が $10 \sim 30 \text{nm}$ であり、長軸の累積平均径と短軸の累積平均径とから算出される軸比（長軸の累積平均径／短軸の累積平均径）が3以上である。

【0009】以上のように構成されたゲーサイトウィスカーは、従来になく全く新規な形状を備える。

【0010】また、本発明に係るゲーサイトウィスカーは、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して生成される金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有 $\text{FeOOH}$ のうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成することにより、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合で含有されてなる。

【0011】以上のように構成された本発明に係るゲーサイトウィスカーは、従来になく全く新規なウィスカー形状となる。

【0012】さらに、本発明に係るゲーサイトウィスカーの製造方法は、ゲーサイトウィスカー中のCo、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合となるように、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合して金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有 $\text{FeOOH}$ を生成し、その後、上記金属含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む金属含有 $\text{FeOOH}$ のうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成する。

【0013】以上のように構成された本発明に係るゲーサイトウィスカーの製造方法は、ゲーサイトウィスカー中のCo、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも

も一種の金属含有量 $x$ が $15 \text{at}\% < x \leq 30 \text{at}\%$ の割合となるように、Co、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属を有する金属塩及び第二鉄塩を有する溶液と強アルカリ溶液とを混合しているため、従来になく全く新規なゲーサイトウィスカーを製造することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るゲーサイトウィスカー及びその製造方法の具体的な実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。ここでは、本発明を適用したゲーサイトウィスカーの一例としてコバルトを含有するゲーサイトウィスカーについて説明する。

【0015】このゲーサイトウィスカーは、図1に示すプロセスフローチャートに従って作製される。すなわち、ゲーサイトウィスカーは、ST1で調製された第二鉄塩溶液及びコバルト塩溶液を混合した混合溶液とST2で調製された強アルカリ溶液とをST3で混合攪拌し、その後、ST3で混合攪拌して得られる懸濁液をST4で熟成させることにより製造される。以下、この製造プロセスについて詳述する。

【0016】先ず、ST1では、第二鉄塩溶液及びコバルト塩溶液を混合した混合溶液を調製する。

【0017】第二鉄塩溶液は、第二鉄塩を水等の溶媒に溶解させることにより得られる。第二鉄塩としては、通常、針状ゲーサイト粒子を製造する際に使用されるものであれば如何なるものを使用しても良く、例えば、塩化第二鉄、硫酸第二鉄及び硝酸第二鉄を挙げることができる。

【0018】コバルト塩溶液は、コバルト塩を水等の溶媒に溶解させることにより得られる。コバルト塩としては、特に限定されず何れも使用することができるが、例えば、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト及び臭化コバルト等を挙げることができる。

【0019】特に、このST1では、最終的に得られるゲーサイトウィスカー中におけるコバルトの含有率（ $\text{Co}/\text{Fe}$ ）が $15 \text{at}\% < (\text{Co}/\text{Fe}) \leq 30 \text{at}\%$ となるように、第二鉄塩溶液及びコバルト塩溶液を混合する。

【0020】次に、ST2では、強アルカリ溶液を調製する。強アルカリ溶液としては、特に限定されず何れも使用することができるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等を水等の溶媒に溶解させたものを挙げることができる。

【0021】次に、ST3では、ST1で調製した混合溶液とST2で調製した強アルカリ溶液とを混合して攪拌することにより懸濁液を調製する。ST3において、混合溶液と強アルカリ溶液とを混合攪拌することによって、コバルト含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含むコバルト含有 $\text{FeOOH}$ のうち、少なくとも一方を有するゲル状アモルファス物質が形成される。すなわち、ST

3において調製される懸濁液中には、コバルト含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含むコバルト含有 $\text{FeOOH}$ のうち、少なくとも一方からなるゲル状アモルファス物質が含有されている。懸濁液中に含有されるこれらコバルト含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含むコバルト含有 $\text{FeOOH}$ は、詳細を後述するST4で結晶化する際の核となるものである。

【0022】ST3では、特に、懸濁液のpHを11.0～13.5の範囲とすることが好ましい。懸濁液のpHが11.0未満の場合には、ウィスカーの結晶性が低下し、製造されるゲーサイトウィスカーの強度が低下する虞がある。また、懸濁液のpHが13.5を超える場合には、製造されるゲーサイトウィスカー間の凝集が発生してしまう虞がある。したがって、懸濁液のpHを11.0～13.5の範囲とすることによって、所望の長軸長を有するゲーサイトウィスカーを単分散させた状態で得ることができる。

【0023】また、ST3では、懸濁液中の第二鉄濃度が0.01～0.10mol/lとなるように、混合溶液と強アルカリ溶液とを混合することが好ましい。第二鉄濃度が0.10mol/lを超える場合には、製造されるゲーサイトウィスカー同士が凝集し易くなり単分散の状態得られ難くなる虞がある。また、第二鉄濃度が0.01mol/l未満の場合には、製造されるゲーサイトウィスカーの収量が低下する虞がある。したがって、懸濁液中の第二鉄濃度を0.01～0.10mol/lとすることによって、単分散の状態のゲーサイトウィスカーを優れた生産性で製造することができる。

【0024】なお、ST3において、第二鉄塩溶液と強アルカリ溶液とを如何なる順序で混合してもよい。すなわち、ST1で調製した混合溶液をST2で調製した強アルカリ溶液に滴下して混合してもその逆でもよい。また、混合に際しては、ラインミキサー等の混合手段により、両溶液を一定量ずつ連続的に混合してもよい。いずれの混合方法によっても形態に差のないゲーサイトウィスカーを得ることができる。さらに、混合溶液と強アルカリ溶液との混合は室温で行い、熟成の前処理として、室温を保持したまま懸濁液の混合を継続して分散し、均一化しておくことが望ましい。かかる前処理を施すことにより均一に結晶化し易くなる。

【0025】次に、ST4では、ST3で調製された懸濁液を熟成させ、ゲーサイトの結晶成長を促進し、ゲーサイトウィスカーを形成させる。懸濁液を熟成させる際には、40～90℃の温度条件で行うことが好ましい。温度が90℃を超える場合には、粒状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成し、ゲーサイトウィスカーの生成量が少なく虞がある。また、温度が40℃未満の場合には、ウィスカーの結晶化が充分でなく、ゲル状アモルファス物質からなる未反応粒子が残留しやすくなる虞がある。

【0026】この熟成によれば、ST3で形成された核

に対して所定の方向にゲーサイトの結晶化が進行し、ゲーサイトウィスカーを製造することができる。具体的には、ゲーサイトの結晶構造におけるc軸方向に結晶化が進行し、当該c軸と平行な側面上に結晶化が進行しない。すなわち、上述した熟成を行うことによって、主としてc軸方向に結晶化することとなり、c軸方向に長く伸びたゲーサイトウィスカーを形成することができる。

【0027】これは、懸濁液中において、コバルト含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含むコバルト含有 $\text{FeOOH}$ 内にコバルトを含有しているため、c軸と平行な側面に $\text{OH}^-$ 基が吸着して当該c軸と平行な側面における結晶化が抑制されることによって、主としてc軸方向の結晶化が進行するためであると考えられる。このことを検証するため、電気泳動法を用いて、コバルト含有 $\text{FeOOH}$ （コバルト含有量6at%）と無添加 $\text{FeOOH}$ との表面のゼータ電位を測定した。その結果を図2に示す。なお、この電気泳動法において、電解質濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 一定とし、液温は20℃一定とした。

【0028】この図2より、コバルト含有 $\text{FeOOH}$ では、無添加 $\text{FeOOH}$ と比較して大きな負電位を有することが判る。特に、コバルト含有 $\text{FeOOH}$ は、高アルカリ領域において大きな負電位を有することが判る。これは、コバルト含有 $\text{FeOOH}$ の表面が $\text{OH}^-$ 基によって覆われ、負に帯電するからである。コバルトは、 $\text{FeOOH}$ 結晶に固溶し、 $\text{Fe}$ と置換することにより結晶中に取り込まれる。これにより、 $\text{FeOOH}$ 表面における電子状態が変化し、 $\text{OH}^-$ 基をより吸着し易くなり、その結果、 $\text{FeOOH}$ 側面が負に強く帯電するのである。

$\text{FeOOH}$ 側面が負に強く帯電すると、溶質である $\text{Fe}(\text{III})$ 錯イオンの析出が阻止され、 $\text{FeOOH}$ 側面における結晶成長が抑制される。その結果、 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯イオンは、 $\text{FeOOH}$ のc面に選択的に析出することとなる。したがって、コバルトを含有した $\text{FeOOH}$ は、c軸方向に大きく成長し、ウィスカーとなる。

【0029】また、ST4においては、熟成の所要時間は熟成温度に依存し、一般に熟成温度を高くすれば反応所要時間を短縮することができる。したがって、生成するゲーサイトウィスカー粒子の形状に悪影響を及ぼさない範囲で、熟成温度を選択すればよい。

【0030】そして、最後に熟成が終了した懸濁液中からゲーサイトウィスカーを単離する。具体的には、常法に準じて洗浄、乾燥工程を経ることによって、ゲーサイトウィスカーを単離することができる。

【0031】このように製造されたゲーサイトウィスカーは、内部にコバルトを含有し、コバルト含有量（ $\text{Co}/\text{Fe}$ ）が $15 < (\text{Co}/\text{Fe}) \leq 35 \text{ at\%}$ の範囲となっている。コバルト含有量が15at%未満の場合には、上述したように、 $\text{FeOOH}$ のc面に特異的に $\text{Fe}(\text{III})$ 錯イオンを析出させることができず、ゲーサ

10

20

30

40

50

イトウィスカーを得ることができない。また、コバルト含有量が35at%を超える場合には、副生成物として生成するスピネル構造の粒状 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 粒子が多くなり目的のCo含有ゲーサイトウィスカーの生成量が極端に少なくなるか、もしくは粒状 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 粒子のみが生成してしまう。

【0032】また、得られたゲーサイトウィスカーは、図3に示すように、長軸の累積平均径が1~10 $\mu\text{m}$ となり、短軸の累積平均径が10~30nmとなるため、長軸の累積平均径と短軸の累積平均径とから算出される軸比（長軸の累積平均径/短軸の累積平均径）が33以上となっている。なお、この図3は、透過型電子顕微鏡により撮影された電子顕微鏡写真である。

【0033】また、上述した製造プロセスにおいては、混合溶液と強アルカリ溶液との混合開始、すなわち、ST3の開始から終了、すなわちST3の終了に至るまでの所要時間は、短時間、例えば5分以内が好ましい。当該所要時間が長時間に及ぶと、ST3開始直後に投入された混合溶液及び強アルカリ溶液により形成されたゲル状アモルファス物質が、ゲーサイトウィスカーの核生成から結晶成長の段階に進むことがあり、最終生成物であるCo含有ゲーサイトウィスカーが単分散とならない虞がある。したがって、ST3の開始から終了に至るまでの所要時間を短時間、例えば5分以内とすることによって、単分散のゲーサイトウィスカーを確実に得ることができる。

【0034】ところで、上述の説明においては、本発明を適用したゲーサイトウィスカーの一例としてコバルトを含有するゲーサイトウィスカーを例示したが、本発明は、このような構成に限定されるものではない。すなわち、本発明は、Co、Zn、Ni、Cr及びTiから選ばれる少なくとも一種の金属を含有したゲーサイトウィスカーにも適用することができる。Zn、Ni、Cr及びTiといった金属元素は、コバルト元素と比較してイオン半径も略々同等であるため、Zn、Ni、Cr及びTiといった金属元素を用いても上述したコバルトの場合と同様に、ゲーサイトウィスカーを得ることができる。例えば、Znを含有するゲーサイトウィスカーは、ST1において硫酸亜鉛等を用い、亜鉛塩溶液及び第二鉄塩溶液からなる混合溶液を作製し、亜鉛含有水酸化第二鉄及び内部に水分を含む亜鉛含有 $\text{FeOOH}$ からなるゲル状アモルファス物質を含有する懸濁液を熟成することにより得ることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 【0036】実験例1

塩化第二鉄六水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を蒸留水に溶解し、0.075mol/lの塩化第二鉄溶液250mlを用意した(ST1)。これとは別に、塩化コバ

ルト六水和物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )0.0281molを蒸留水に溶解して80mlとし、塩化コバルト溶液を用意した(ST1)。

【0037】次に、両溶液を混合し、Co塩を含む塩化第二鉄溶液2580mlを調製した(ST1)。この混合溶液中の $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は15.0at%であった。この混合溶液を攪拌しながら、別途用意(ST2)した0.469mol/lの水酸化ナトリウム溶液1910mlを滴下して混合し、更に0.094mol/lの水酸化ナトリウム溶液400mlを滴下して混合し、懸濁液を調製した(ST3)。この懸濁液は、Co含有水酸化第二鉄コロイドや、微量の水分を内部に含むCo含有 $\text{FeOOH}$ コロイドが反応母液中に懸濁したものである。この懸濁液中の第二鉄濃度は0.038mol/l、pHは12.5であった。

【0038】得られた懸濁液は、8000rpmの高速回転翼による攪拌を10分間施した後、攪拌を停止し、80℃で164時間熟成を行った(ST4)。この熟成工程によりCo含有ゲーサイトウィスカーが生成した。

Co含有ゲーサイトウィスカー中のCo含有量すなわちCo/Fe比は16.4at%であった。

#### 【0039】実験例2

塩化第二鉄六水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を蒸留水に溶解し、0.075mol/lの塩化第二鉄溶液250mlを用意した(ST1)。これとは別に、塩化コバルト六水和物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )0.0375molを蒸留水に溶解して80mlとし、塩化コバルト溶液を用意した(ST1)。

【0040】次に、両溶液を混合し、Co塩を含む塩化第二鉄溶液2580mlを調製した(ST1)。この混合溶液中の $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は20.0at%であった。この混合溶液を攪拌しながら、別途用意(ST2)した0.469mol/lの水酸化ナトリウム溶液1950mlを滴下して混合し、更に0.094mol/lの水酸化ナトリウム溶液400mlを滴下して混合し、懸濁液を調製した(ST3)。この懸濁液は、Co含有水酸化第二鉄コロイドや、微量の水分を内部に含むCo含有 $\text{FeOOH}$ コロイドが反応母液中に懸濁したものである。この懸濁液中の第二鉄濃度は0.038mol/l、pHは12.5であった。

【0041】得られた懸濁液は、8000rpmの高速回転翼による攪拌を10分間施した後、攪拌を停止し、80℃で164時間熟成を行った(ST4)。この熟成工程によりCo含有ゲーサイトウィスカーが生成した。

Co含有ゲーサイトウィスカー中のCo含有量すなわちCo/Fe比は22.0at%であった。

#### 【0042】実験例3

塩化第二鉄六水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を蒸留水に溶解し、0.075mol/lの塩化第二鉄溶液250mlを用意した(ST1)。これとは別に、塩化コバ



ルト六水和物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.0469molを蒸留水に溶解して80mlとし、塩化コバルト溶液を用意した(ST1)。

【0043】次に、両溶液を混合し、Co塩を含む塩化第二鉄溶液2580mlを調製した(ST1)。この混合溶液中の $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は25.0at%であった。この混合溶液を攪拌しながら、別途用意(ST2)した0.469mol/lの水酸化ナトリウム溶液2050mlを滴下して混合し、更に0.094mol/lの水酸化ナトリウム溶液400mlを滴下して混合し、懸濁液を調製した(ST3)。この懸濁液は、Co含有水酸化第二鉄コロイドや、微量の水分を内部に含むCo含有 $\text{FeOOH}$ コロイドが反応母液中に懸濁したものである。この懸濁液中の第二鉄濃度は0.037mol/l、pHは12.5であった。

【0044】得られた懸濁液は、8000rpmの高速回転翼による攪拌を10分間施した後、攪拌を停止し、80℃で164時間熟成を行った(ST4)。この熟成工程によりCo含有ゲーサイトウィスカーが生成した。

Co含有ゲーサイトウィスカー中のCo含有量すなわちCo/Fe比は27.0at%であった。

#### 【0045】実験例4

塩化第二鉄六水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を蒸留水に溶解し、0.075mol/lの塩化第二鉄溶液2500mlを用意した(ST1)。これとは別に、塩化コバルト六水和物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.0188molを蒸留水に溶解して60mlとし、塩化コバルト溶液を用意した(ST1)。

【0046】次に、両溶液を混合し、Co塩を含む塩化第二鉄溶液2560mlを調製した(ST1)。この混合溶液中の $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は10.0at%であった。この混合溶液を攪拌しながら、別途用意(ST2)した0.469mol/lの水酸化ナトリウム溶液1900mlを滴下して混合し、更に0.075mol/lの水酸化ナトリウム溶液400mlを滴下して混合し、懸濁液を調製した(ST4)。この懸濁液は、Co含有水酸化第二鉄コロイドや、微量の水分を内部に含むCo含有 $\text{FeOOH}$ コロイドが反応母液中に懸濁したものである。この懸濁液中の第二鉄濃度は0.039mol/l、pHは12.5であった。

【0047】得られた懸濁液は、8000rpmの高速回転翼による攪拌を10分間施した後、攪拌を停止し、80℃で164時間熟成を行った。この熟成工程によりCo含有針状ゲーサイト微粒子が生成した。Co含有針状ゲーサイト微粒子中のCo含有量すなわちCo/Fe比は10.6at%であった。

【0048】以上の実験例1乃至実験例4より得られたCo含有ゲーサイトウィスカー、あるいはCo含有針状ゲーサイト微粒子の製造条件を表1にまとめて示す。

【0049】

【表1】

	Co/Fe比(at%)	第二鉄濃度(mol/l)	pH	熟成温度
実験例1	16.4	0.038	12.5	80
実験例2	22.0	0.038	12.5	80
実験例3	27.0	0.037	12.5	80
実験例4	10.6	0.039	12.5	80

【0050】また、以上の実験例1乃至実験例4により得られたCo含有ゲーサイトウィスカー、あるいはCo含有針状ゲーサイト微粒子の粉体特性を、表2にまとめて示す。なお、これらのうち粒子の形状、すなわち長軸、短軸ならびに軸比はTEM(透過型電子顕微鏡)写真から寸法測定して求めた。結晶子径は、Scherrer法によりゲーサイトの(110)面から求めた。

【0051】

【表2】

	長軸( $\mu\text{m}$ )	短軸( $\mu\text{m}$ )	軸比	結晶子径(nm)
実験例1	1.20	0.030	40	16.0
実験例2	3.80	0.025	152	12.6
実験例3	5.10	0.020	255	11.3
実験例4	0.65	0.040	16.3	18.0

【0052】表2の結果から、実験例1乃至実験例3により得られるCo含有ゲーサイトウィスカーは長軸、短軸の粒子径が適切な範囲にあるとともに、軸比も適切な範囲内であることがわかる。これに対して、実験例4では、最終生成物中に含有されるCo/Fe比は10.6at%であるため、ゲーサイトウィスカーを得ることはできなかった。

【0053】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に係るゲーサイトウィスカーは、長軸の累積平均径が1~10 $\mu\text{m}$ であり、短軸の累積平均径が10~30nmであり、長軸の累積平均径と短軸の累積平均径とから算出される軸比(長軸の累積平均径/短軸の累積平均径)が33以上といった全く新規なものである。

【0054】また、本発明に係るゲーサイトウィスカーは、金属含有量xが15<x≤30at%とするため、全く新規な形状となる。

【0055】さらに、本発明に係るゲーサイトウィスカーの製造方法では、ゲーサイトウィスカー中のCo、Ni、Cr並びにTiから選ばれる少なくとも一種の金属含有量xが15<x≤30at%の割合となるように懸濁液を作製し、この懸濁液を熟成させている。このため、本手法によれば、従来になく全く新規なゲーサイトウィスカーを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るゲーサイトウィスカーの製造工程を示すフローチャートである。

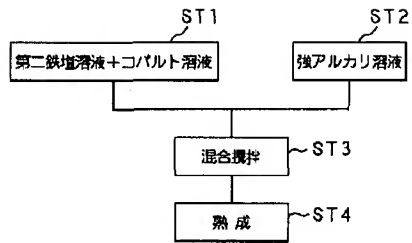
【図2】Co含有 $\text{FeOOH}$ 及び無添加 $\text{FeOOH}$ のゼータ電位を示す特性図である。

【図3】ゲーサイトウィスカーの透過型電子顕微鏡写真

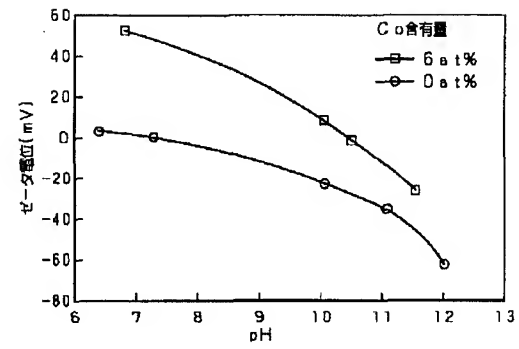


である。

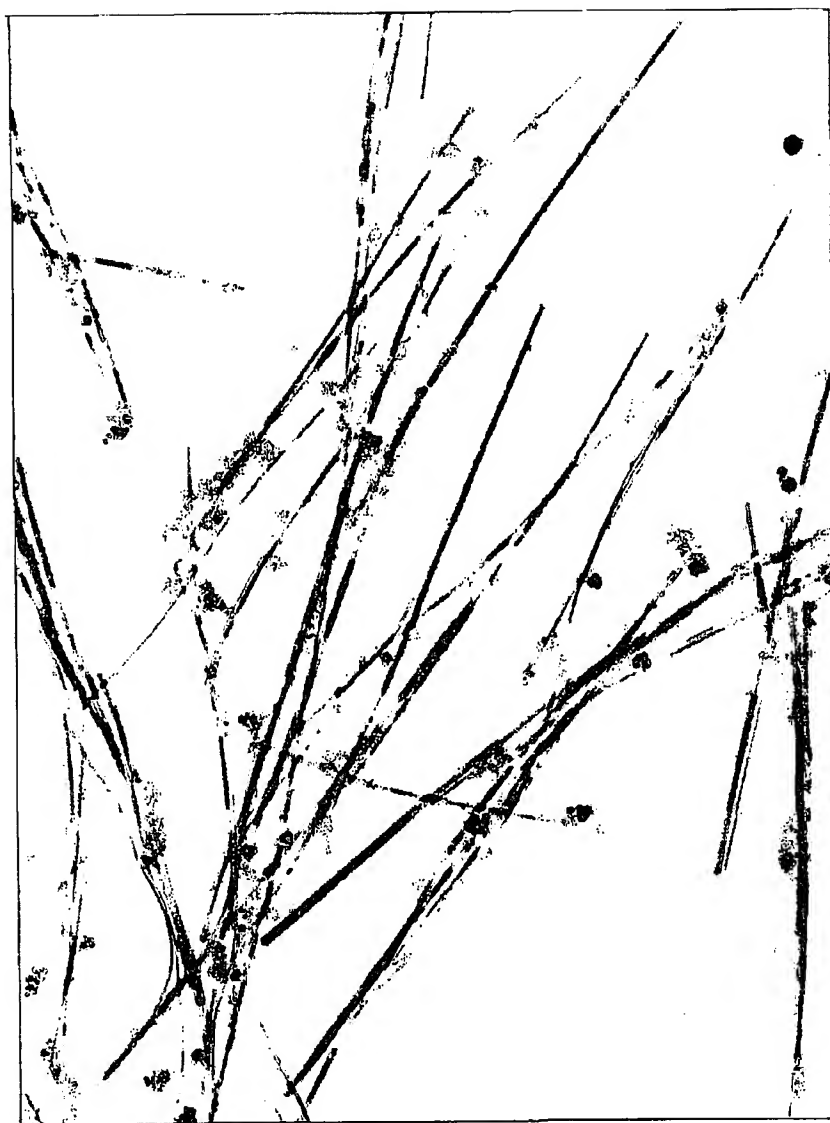
【図1】



【図2】



【図3】



0.5  $\mu$ m